

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-197717
(43)Date of publication of application : 07.10.1985

(51)Int.CI.

C08G 18/42

(21)Application number : 59-052828

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1984

(72)Inventor : HIRAI KOJI
YOSHIMURA NORIAKI
OKAMURA TAKAYUKI
MATSUMOTO MITSUO

(54) PRODUCTION OF POLYURETHANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyurethane excellent in hydrolysis resistance, heat resistance, low-temperature properties, etc., by reacting a specified polymer polyol derived from α -methyl- α -valerolactone with a polyisocyanate.

CONSTITUTION: A poly(α -methyl- α -valerolactone) polyol is formed by effecting the ring opening polymerization of α -methyl- α -valerolactone with the aid of a compound having at least two active hydrogen atoms (e.g., ethylene glycol) as an initiator. After the addition of ϵ -caprolactone to the reaction system, the reaction is continued to modify the terminals of the polyol with ϵ -caprolactone. The obtained polyol of an average MW of 300W10,000 is reacted with a polyisocyanate (e.g., 2,4-tolylene diisocyanate) in the presence of, if necessary, a chain extender to obtain the purpose polyurethane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-197717

⑬ Int.Cl.
C 08 G 18/42識別記号
CHQ厅内整理番号
7019-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタンの製造方法

⑯ 特 願 昭59-52828
⑰ 出 願 昭59(1984)3月19日

⑮ 発明者	平井 広治	倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑮ 発明者	吉村 典昭	倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑮ 発明者	岡村 高幸	倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑮ 発明者	松本 光郎	倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑯ 出願人	株式会社クラレ	倉敷市酒津1621番地	
⑯ 代理人	弁理士 本多 堅		

明細書

1. 発明の名称

ポリウレタンの製造方法

2. 特許請求の範囲

高分子ポリオールとポリイソシアネート及び必要により鎖伸長剤からポリウレタンを製造する方法において、該ポリオール成分として、 β -メチル- δ -バレロラクトンを活性水素原子を2個以上有する化合物で開環重合反応した後さらに、 ϵ -カバラクトンを添加して反応することにより得られる平均分子量300~10,000のポリオールを使用することを特徴とする耐加水分解性良好なポリウレタンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐加水分解性及び耐熱性、低温特性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリウレタンの製造方法に関するものである。

従来からポリウレタンは、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール等の高分子ポリオールとポリイソシアネート、そして必要により活

性水素原子を有する低分子化合物を原料とし、これらを反応させて製造されているが、このうちポリオール成分としてポリエステルポリオールを用いたものは耐加水分解性に劣り、その結果比較的短期間に表面が粘着性を有するようになつたり、あるいは亀裂などが生じたりして、使用上かなり制限されることとなる。ポリエステルポリオールに代えてポリエーテルポリオールを使用したポリウレタンは耐加水分解性においては十分に満足できるものとなるが、その反面耐光性が非常に悪く、さらに力学的物性、耐摩耗性、耐油・耐溶剤性の点でも難を来たすこととなる。また高分子ポリオール成分として耐加水分解性の良好なポリカーボネートポリオール、例えば1,6-ヘキサンジオールポリカーボネートを使用した場合には、ポリエーテルポリオールを使用した場合に生ずる上記諸欠点が改善されることとなるが、ポリカーボネートポリオールは極めて高価であり、かつ耐寒性においてまだ難がある。

一方、従来のポリエステル系ポリウレタンであ

つてしかも耐加水分解性の比較的良好なものとして、ポリカプロラクトンポリオールを使用したものや、1,6-ヘキサンジオールとネオペンチルグリコールおよびアジピン酸より得られるポリエステルポリオールを使用したものなどが知られているが、これらのポリウレタンも満足できるよう耐加水分解性を有していない。

本発明者等は、高分子ポリオールとして分子内 $\text{O} \text{CH}_3$ $\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O}$ 基を有する高分子ポリオール、たとえばポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ジオールを用いたポリウレタンが耐加水分解性に極めて優れかつ耐光性、耐寒性等も兼備していることを見出した(特願昭58-134100号及び特願昭58-230396号)。しかしながらその後の研究で、この $\text{O} \text{CH}_3$ $\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O}$ 基を有する高分子ポリオールを用いたポリウレタンは耐熱性の点で劣り高溫下に放置するとポリウレタンが熱分解を受け、その結果該ポリウレタンの有している優れた性能が損われることを見出した。

本発明の目的は、分子内に $\text{O} \text{CH}_3$ $\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2$ -

O -基を有する高分子ポリオールを用いたポリウレタンの有している優れた耐加水分解性、耐光性、耐寒性等が実質的に損われることなく、耐熱性が著しく改善されたポリウレタンを提供することにある。この目的は、分子内に2個以上の水酸基を有する高分子ポリオールとポリイソシアート及び必要により鎖伸長剤からポリウレタンを製造する方法において、該ポリオール成分として、 β -メチル- δ -バレロラクトンを活性水素原子を2個以上有する化合物で開環重合反応したのちさらに ϵ -カプロラクトンを添加して反応することにより得られる平均分子量300~10,000のポリオールを使用することによつて達成される。

ポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールは、それ自体耐熱性に劣り、たとえば120°Cの温度条件下に放置すると急激に β -メチル- δ -バレロラクトンモノマーへの解重合が起り、そしてこのような解重合は、たとえばポリ(β -メチル- δ -バレロラクト)ポリオールの分子末端水酸基にさらに ϵ -カプロラクトンを反応さ

せてポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールを変性させてもやはり依然として高溫条件下で解重合が起るのに対し、この変性されたポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールをポリウレタンに用いた場合には、変性前のポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールを用いたポリウレタンの有していた熱劣化性が著しく向上するという事実は全く当業者の理解を超えるものである。

本発明に用いられる変性されたポリオールの合成は、 β -メチル- δ -バレロラクトンを活性水素原子を2個以上有する低分子化合物を開始剤とし開環重合触媒等を使用して開環付加し、その後に ϵ -カプロラクトンを開環付加させることにより得られる。

上記の活性水素原子を2個以上有する低分子化合物としては、エチレングリコール、ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子ポリオール類、エチレンジアミン、ヘキサメチレン

ジアミン等の低分子ポリアミン類、さらにエタノールアミン等の低分子アルカノールアミン類があげられる。

上記と同様の方法で得られるポリ(ϵ -カプロラクトン)ポリオールやまたジオールとジカルボン酸からの縮合重合により得られるポリエステルポリオールは一般に融点が30~60°Cと高く、かつ結晶化傾向が大きいため、これらのポリオールから得られるポリウレタンは、ソフトセグメント成分の結晶硬化を起こし弾性が損われやすく、さらにこれらポリオールは、溶融粘度が高くポリウレタンを合成する際の作業性に支障を来たすことがあるが、ポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)骨格はそれ自体が無定形であり、したがつて本発明に用いられる変性高分子ポリオールは室温で極めて低粘度の液体となり上記のような欠点を有していない。またメチル- δ -バレロラクトンには、 α -メチル- δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 γ -メチル- δ -バレロラクトン及び δ -メチル- δ -バレロラクト

ンがあるが、ポリ(メチル- β -バレロラクトン)系のポリウレタンのみが耐加水分解性において優れている。他のメチル- β -バレロラクトンやメチル置換されていない β -バレロラクトンからの開環重合体をソフトセグメント成分とするポリウレタンはその他のポリエステル系ポリウレタンと同様に耐加水分解性において満足できるものではない。またポリ- ϵ -カブロラクトン系ポリウレタンも耐加水分解性において満足できるものではない。

さらにポリ(メチル- β -バレロラクトン)系ポリウレタンの中でポリ(メチル- β -バレロラクトン)系ポリウレタンのみが耐光性に関して特に優れている。さらに耐摩耗性、耐油性、耐寒性、その他の力学的物性においても従来から知られているポリエステル系ポリウレタンと比べて全く遜色がない。

本発明において、 β -メチル- β -バレロラクトンの開環により生じる基すなわち $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基の割合が全高分子ポリオールのう

ち20重量%以上、特に40重量%以上である場合に耐加水分解性の点で好ましい結果が得られる。もつとも好ましくは、高分子ポリオールの両末端にある $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$ と β -メチル- β -バレロラクトンの開環重合開始剤として用いた低分子化合物に基づく基を除いた他は全て $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基である場合である。また結晶化傾向の大きなポリブチレンアジペートポリオールやポリヘキサメチレンアジペートポリオールの20重量%以上特に40重量%以上をこの変性高分子ポリオールに代えることにより、得られるポリウレタンは耐加水分解性を有すると共に結晶化も抑制されたものになるため、低湿特性及び弾性物性の良好なものとなる。

本発明で用いられる高分子ポリオールはたとえば次の様にして得られる。

まず、活性水素原子を2個以上有する化合物に β -メチル- β -バレロラクトンを開環付加重合する。通常、この反応は触媒の存在下で行なわれる。使用される触媒としては、ラクトンの開環重

合に用いられる公知の触媒、たとえば硫酸、リン酸等の鉱酸、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カーブチルリチウム等のアルキル金属化合物などが用いられる。触媒は、ラクトンに対して通常0.001~1.0モル%の範囲内で使用されることが望ましい。また、この反応は、塩素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行なわれる。この反応を行なうに先立つて、 β -メチル- β -バレロラクトンおよび前記¹高分子化合物²は、できる限り水分含量を低下させておくことが望ましい。反応は通常0℃以上の温度で行なわれるが、ポリ(メチル- β -バレロラクトン)ポリオールが熱的に必ずしも安定とは言えないで120℃を超えない温度条件が望ましい。反応時間としては、通常、10分から50時間程度の範囲内から選ばれる。また、反応は通常、溶媒の不存在下で行なわれるが、反応に対して不活性な溶媒を用いることもできる。反応がほとんど完結したのち、所定量の ϵ -カブロラクトンを仕込んでさらに反応を継続し、ポリ

(β -メチル- β -バレロラクトン)ポリオール(以下PMVLと略す)の末端を ϵ -カブロラクトン変性する方法によつて本発明に用いられる高分子ポリオールが得られる。もちろん ϵ -カブロラクトン変性量が多いほど耐熱性は向上するが耐加水分解性は低下する。したがつて変性ポリオールを合成する際に、 β -メチル- β -バレロラクトンと ϵ -カブロラクトンのモル比は1:0.1~5、特に1:0.2~2の範囲が望ましい。本発明で使用されるポリエステルポリオールの熱安定性は、PMVLを製造する際に使用した触媒の種類によつて妨げられる場合があつたり、あるいはこれら触媒の存在によりポリウレタン化の際の望ましくない副反応が生じたりするので、得られた変性ポリエステルポリオールを水により洗浄して触媒物質を除去しておくのが望ましい。本発明においてポリオールの平均分子量は通常300~10,000である。物性面等より好ましくは600~4,000位である。

本発明に用いられる有機ポリインシアネットと

しては、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、水添化フェニレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環族ジイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートは單独で用いても、また混合して用いてもよい。

またポリウレタンの合成において、2個以上の活性水素原子を有する低分子化合物が通常鎖伸長剤として使用されているが、本発明の方法においてもこれらの活性水素原子化合物を使用することができる。これら活性水素原子含有化合物の代表例として、例えば、エチレングリコール、ブタン

ジオール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサンジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシリレンジコール等のジオール類や、水、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレングアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ビペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、アジビン酸ジヒドロジド、イソフタル酸ジヒドロジド等が挙げられ、これら化合物は単独で、あるいは混合して用いてもよい。さらに必要により、一価の低分子アルコール、低分子アミンなどを変性剤として用いることもできる。

ポリウレタンを得るための操作方法に関しては、公知のウレタン化反応の技術が用いられる。たとえば、高分子ポリオールと活性水素原子を有する低分子化合物とを混合し、約40~100°Cに予熱したのち、これら化合物の活性水素原子数とNCO基の比が約1:1となる割合の量のポリイソシアネート化合物を加え、短時間強力にかきませた

後、約50~150°Cで放置すると得られる。さらにはポリウレタンプレポリマーを経由して行なうこともできる。普通水分などの影響を受けるため、ポリイソシアネート化合物はごくわずか過剰に用いられる。これらの反応を、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、イソブロパノール、ベンゼン、トルエン、エチルセロソルブ、トリクロレン等の1種または2種以上からなる溶媒中で行なうこともできる。この場合、濃度は10~40重量%の範囲内で行なうと、高分子量のものを得るのに好都合である。

かかる本発明方法によつて得られるポリウレタンは耐加水分解性が際立つて優れていて種々の用途に展開できるものである。本発明で得られるポリウレタンの製法及び用途について数例のべる。

(1) 実質的に液状の熱可塑性ポリウレタンペレットを作りこれを加熱溶融して射出成形、押出成形カレンダー加工等の方法によりエラストマー製品をつくる。

(2) 高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート及び鎖伸長剤と一緒に混合するか、または予め高分子ポリオールと有機ポリイソシアネートとを反応させて末端イソシアネート基または末端水酸基を有するプレポリマーを作り、これに鎖伸長剤またはポリイソシアネートを混合して、注型エラストマー、塗料、接着剤等の用途に使用する。

(3) 溶液重合で得たポリウレタンやあるいは溶融重合でえたポリウレタンを溶剤に溶解し、合成皮革、人造皮革織維等へのコーティング剤及び合浸剤、風合調節剤として使用する。

(4) 末端イソシアネートプレポリマーを溶剤に溶解し、これに鎖伸長剤等を添加して安定な紡糸原液を調製し、混式法あるいは乾式法により弹性織維をつくる。

(5) 高分子ポリオールに発泡剤等の各種添加剤を配合し、これに有機ポリイソシアネートまたは末端イソシアネート基を有するプレポリマーを加えて高速攪拌し発泡させ、熱融着性のあるポ

リエステル系ポリウレタンのフォーム製品をつくる。

更に具体的な用途について述べれば、本発明で得られるポリウレタンは、シート、フィルム、ロールギア、ソリッドタイヤ、ベルト、ホース、チューブ、防振材、パッキング材、靴底（マイクロセルラー等）、人造皮革、繊維処理部、タッショング材、塗料、接着剤、シーリング材、防水材、床材、弾性繊維等に有用である。

次に参考例、実施例、比較例により本発明を更に具体的に説明する。

なお実施例中、ポリウレタンの耐加水分解性は、60μの厚さのポリウレタン皮膜を100℃の熱水中で1週間加水分解促進テストを行ない、そのフィルムをDMFに再溶解して測定した対数粘度の保持率でもつて評価した。低温柔軟性については、厚さ0.2mmの試験片をつくり東洋測器製直続式動的粘弾性測定器バイブロンModel DDV-1(110HZ)によるT_dを測定すること及びさらにポリウレタン溶液を人工皮革基材の上に乾燥後の

厚みが20μとなるように塗布乾燥し-20℃における耐屈曲性を評価した。耐屈曲性は、ストローク幅（最長時5mm、最短時1mm）で屈曲回数8600回/時間の屈曲試験機を用いて行なつた。10万回以上で変化がない時は○、少々傷がつく時は△、基材が見える粗傷つく場合は×をもつて示した。さらに耐表面摩耗性は、厚さ1mmのフィルムを使用しテーパー型摩耗試験機（H-22、荷重1000g、1000回）での摩耗量をもつて表わした。また耐熱性の評価については、理学電機製示差走査熱量天秤TG-DSCを用い、空素中サンプル1.0g使用し、210℃の一定温度において5時間後の熱重量減少率を測定し耐熱性を評価した。また実施例において使用したポリウレタンの原料であるポリオール、ポリイソシアナート及び鎮伸長剤については略号を用いて示したが略号と化合物の関係は以下のとおりである。

以下余白

参考例1

搅拌装置、滴下ロート及びガス出入口を備えた内容300mlのセパラブルフラスコを乾燥した空素ガスで充分置換したのち、該フラスコにエチレンクリコール4.3g及びブチルリチウム0.09gを仕込み、搅拌しながらバスの温度を40℃に保ち、激しく搅拌しながらβ-メチル-β-パレロラクトン105gを滴下ロートより一度に添加した。直ちに溶液の粘度が上昇した。2時間後、ε-カブロラクトン4.6gを添加し、さらに反応を続行した。1時間後搅拌を停止し、フラスコの内容物を取り出し精製したクロロホルム600mlに室温下で溶解させ、同温度下で600mlの蒸留水を加えて洗浄操作を3回行なつた。次にクロロホルム、水を完全に留去した。このポリエステルポリオールの分子量は2,300であり、液状であつた。実施例1～6、比較例1～5

第1表に示した原料を用い、ポリウレタンを製造した。すなわち、ポリオールとポリイソシアナートの所定量を空素下60℃で反応させる。得ら

略号	化 合 物
P-β-MVL	開始剤としてエチレンクリコールを用いたポリ(β-メチル-β-パレロラクトン)クリコール
PCL	開始剤としてエチレンクリコールを用いたポリカブロラクトンクリコール
P-β-MVL/PCL=70/30	開始剤としてエチレンクリコールを用い、β-メチル-β-パレロラクトン及びε-カブロラクトンを逐次添加して得られる重合物でその重量比が70:30のポリマー-ジオール
P-β-MVL/PCL=50/50	開始剤としてエチレンクリコールを用い、β-メチル-β-パレロラクトン及びε-カブロラクトンを逐次添加して得られる重合物でその重量比が50:50のポリマー-ジオール
PCL/P-β-MVL=50/50 ランダム共重合	開始剤としてエチレンクリコールを用い、β-メチル-β-パレロラクトン及びε-カブロラクトンを重量比で50:50の割合で同時に添加してランダム共重合したポリマー-ジオール
PBA	ポリブレンジペートクリコール
PEA	ポリエチレンジペートクリコール
TDI-80	トリレンジイソシアナート混合物 (2,4-が80%、2,6-が20%)
MDI	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート
BD	1,4-ブタンジオール
BHEB	1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン

第 1 表

	ポリオール：平均分子量 (モル比)	ポリイソシアート (モル比)	鎖伸長剤 (モル比)
実施例 1	P- β -MVL/PCL=70/30:3000 (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)
〃 2	P- β -MVL/PCL=50/50:3000 (1.0)	〃	〃
〃 3	P- β -MVL/PCL=70/30:2000 (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)
〃 4	P- β -MVL/PCL=50/50:2000 (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)
比較例 1	P- β -MVL : 3000 (1.0)	MDI (6.0)	BD (5.0)
〃 2	PCL/P- β -MVL=50/50:3000 ランダム共重合(1.0)	〃	〃
〃 3	PCL : 3000 (1.0)	〃	〃
〃 4	PBA : 3000 (1.0)	〃	〃
〃 5	PEA : 3000 (1.0)	〃	〃
実施例 5	P- β -MVL/PCL=40/60:2000 (1.0)	TDI (4.0)	BHEB (3.0)
〃 6	P- β -MVL/PCL=60/40:2000 (1.0)	〃	〃

第 2 表

	耐加水分解性 対微粘度保持 率(%)	耐熱性 重量減少率 (%)	低温特性		テーパー摩耗 (mm)	総合評価
			T _g (°C)	耐屈曲性		
実施例 1	80	5	-25	○	20	○
〃 2	65	3	-27	○	18	○
〃 3	79	3	-24	○	22	○
〃 4	68	1	-26	○	20	○
比較例 1	89	48	-21	△～○	25	×
〃 2	62	27	-25	○	20	×
〃 3	28	3	-26	○	18	×～△
〃 4	20	5	-22	△	25	×
〃 5	7	25	-15	△	26	×
実施例 5	50	1	-26	○	19	○
〃 6	61	3	-24	○	21	○

2.12.12 新

手続補正書(自発)

平成 2年9月10日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載
平2.12.12発行
昭和 59 年特許願第 52828 号(特開昭
60-197717 号, 昭和 60 年 10 月 1 日
発行 公開特許公報 60-1978 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. C.I.	識別 記号	府内整理番号
C08G 18/42	CHQ	7602-41

特許庁長官 植松 敏殿

1. 事件の表示

特願昭 59-52828 号

2. 発明の名称

ポリウレタンの製造方法

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人

東京都渋谷区 1621番地
(103) 株式会社 クラレ
代表取締役 中村尚夫

4. 代理人

東京都渋谷区 2045の1
株式会社 クラレ 内
電話 東京 03(25) 9325(直通)
(6747) 井澤士本多堅
(東京連絡先)
株式会社クラレ特許部
電話 東京 03(257) 3207
03(257) 9427



5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の補正および発明の
詳細な説明の補



6. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
- (2) 明細書第1頁第15行の「耐水性、耐熱性、低湿特性」を「耐水性、耐熱性及び低湿等性」に訂正する。
- (3) 明細書第4頁第6行の「高分子ポリオールとポリイソシアネート」を「高分子ポリオール、ポリイソシアネート」に訂正する。
- (4) 明細書第4頁第8行の「該ポリオール成分として、」を「該ポリオールとして、」に訂正する。
- (5) 明細書第4頁第10行の「開環重合反応した」を「開環重合反応させた」に訂正する。
- (6) 明細書第4頁第11行の「反応する」を「反応させる」に訂正する。
- (7) 明細書第5頁第8行の「向上する」を「改善される」に訂正する。
- (8) 明細書第5頁第10行および第6頁第15行の「ポリオール」を「高分子ポリオール」に

訂正する。

- (9) 明細書第6頁第11行の「これらポリオール」を「これらのポリオール」に訂正する。
- (10) 明細書第8頁第3行の「両末端」を「末端」に訂正する。
- (11) 明細書第8頁第17行の「化合物」を「低分子化合物」に訂正する。
- (12) 明細書第10頁第10行の「ポリエステルポリオールの熱安定性は、」を「高分子ポリオールの熱安定性が」に訂正する。
- (13) 明細書第10頁第14~15行の「変性ポリエステルポリオール」を「変性ポリオール」に訂正する。
- (14) 明細書第10頁第16~17行の「本発明においてポリオール」を「本発明において使用する高分子ポリオール」に訂正する。
- (15) 明細書第10頁第17~18行の「10,000 である。」を「10,000 であり、」に訂正する。
- (16) 明細書第10頁最下行の「有機ポリイソシアネート」を「ポリイソシアネート」に訂正する。

発行 2.12.12 発行

④ 明細書第11頁第6～7行の「、トライレンジイソシアネート」を削除する。

④ 明細書第11頁第11～12行の「水添化フェニレンジイソシアネート等」を「水添化フェニレンジイソシアネート等」に訂正する。

④ 明細書第11頁第18行の「活性水素原子化合物」を「活性水素原子を有する低分子化合物」に訂正する。

④ 明細書第11頁下から第2行の「活性水素原子含有化合物」を「活性水素原子を有する低分子化合物」に訂正する。

④ 明細書第12頁第5行の「キシレンクリコール等」を「キシリレンクリコール等」に訂正する。

④ 明細書第12頁第10行および第18行の「これら化合物」を「これらの化合物」に訂正する。

④ 明細書第12頁第18～19行の「NCO基の」を「NCO基数の」に訂正する。

④ 明細書第13頁下から第3～2行の「押出成形カレンダー加工等」を「押出成形、カレンダー

加工等」に訂正する。

④ 明細書第14頁第1行、第3行および第18行の「有機ポリイソシアネート」を「ポリイソシアネート」に訂正する。

④ 明細書第14頁第6行、第16頁第15行および第20頁の第1表中の「ポリイソシアネート」を「ポリイソシアネート」に訂正する。

④ 明細書第14頁第11行の「人造皮革繊維等」を「人造皮革、繊維等」に訂正する。

④ 明細書第15頁第14行の「加水分解促進テストを行ない、」を「加水分解促進テストに付し、」に訂正する。

④ 明細書第16頁第11～12行の「サンプル10g」を「サンプルを10g」に訂正する。

④ 明細書第17頁の表を次のとおり訂正する。

以下余白

略号	化合物
P- β -MVL	開始剤としてエチレンクリコールを用いたボリ(β-メチル- β -バロラクトン)グリコール
PCL	開始剤としてエチレンクリコールを用いたボリカプロラクトンクリコール
P- β -MVL/PCL=70/30	開始剤としてエチレンクリコールを用い、 β -メチル- β -バロラクトン及び β -カプロラクトンを逐次添加して得られる重合物でその重量比が70:30の高分子ジオール
P- β -MVL/PCL=60/40	開始剤としてエチレンクリコールを用い、 β -メチル- β -バロラクトン及び β -カプロラクトンを逐次添加して得られる重合物でその重量比が60:40の高分子ジオール
P- β -MVL/PCL=50/50	開始剤としてエチレンクリコールを用い、 β -メチル- β -バロラクトン及び β -カプロラクトンを逐次添加して得られる重合物でその重量比が50:50の高分子ジオール
P- β -MVL/PCL=40/60	開始剤としてエチレンクリコールを用い、 β -メチル- β -バロラクトン及び β -カプロラクトンを逐次添加して得られる重合物でその重量比が40:60の高分子ジオール
PCl/P- β -MVL=50/50 ランダム共重合	開始剤としてエチレンクリコールを用い、 β -メチル- β -バロラクトン及び β -カプロラクトンを重量比で50:50の割合で同時にランダム共重合した高分子ジオール
PBA	ボリブチレンジベートクリコール
PEA	ボリエチレンジベートクリコール
TDI	トリレンジイソシアネート混合物 (2,4-が80%、2,6-が20%)
MDI	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
BD	1,4-ブタンジオール
BHEB	1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン

年月日 2.12.12 発行

(別)

(4) 明細書第18頁第6~7行の「搅拌しながら
ベースの温度を40℃に保ち、激烈に搅拌しながら」
を「ベースの温度を40℃に保ち、かつ激烈に搅拌
しながら」に訂正する。

「2. 特許請求の範囲

高分子ポリオール_上ポリイソシアネート及び
必要により鎖伸長剤からポリウレタンを製造す
る方法において、該ポリオールとして、 β -メ
チル- α -バレロラクトンを活性水素原子を2
個以上有する化合物で開環重合反応させた後さ
らに α -カブロラクトンを添加して反応させること
により得られる平均分子量300~10,000のポリオールを用いることを特徴とするポリ
ウレタンの製造方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.